

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年9月25日 (25.09.2003)

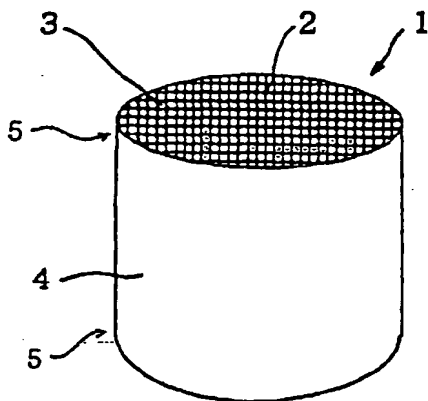
PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/078121 A1

- (51) 国際特許分類: B28B 11/04, (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/02055
- (22) 国際出願日: 2003年2月25日 (25.02.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-72488 2002年3月15日 (15.03.2002) JP
特願2003-2960 2003年1月9日 (09.01.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平井 貞昭 (HIRAI, Sadaaki) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 川江 孝行 (KAWAE, Takayuki) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 加藤 靖 (KATO, Yasushi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CERAMIC HONEYCOMB STRUCTURAL BODY AND METHOD OF MANUFACTURING THE STRUCTURAL BODY

(54) 発明の名称: セラミックスハニカム構造体及びその製造方法



(57) Abstract: A ceramic honeycomb structural body, comprising a cell composite body partitioned by a plurality of partition walls of porous structure and formed of a plurality of cells forming a fluid flow passage and an outer wall of porous structure surrounding and holding the outermost peripheral cells positioned on the outermost periphery of the cell composite body, characterized in that the portions of the partition walls positioned at at least one cell opening end part of the cell composite body form a reinforced partition wall part higher in strength than those (normally partition wall parts) other than the at least one cell opening end part and having a variation in porosity per unit volume of within $\pm 2\%$, whereby a uniform and excellent erosion resistance can be provided to the entire part of the reinforced partition wall part.

(57) 要約: 本発明のセラミックスハニカム構造体は、多孔質構造を有する複数の隔壁によって仕切られた、流体の流路となる複数のセルからなるセル複合体と、セル複合体の最外周に位置する最外周セルを囲繞して保持する、多孔質構造を有する外壁とを備えたセラミックスハニカム構造体であって、隔壁のうち、セル複合体の少なくとも一方のセル開口端部に位置する部分が、前記少なくとも一方のセル開口端部以外の部分 (通常隔壁部) よりも高強度で、かつ単位体積当りの気孔率のバラツキが $\pm 2\%$ 以内である強化隔壁部を構成してなることを特徴とし、強化隔壁部全体について均一かつ優れた耐エロージョン性を有するものである。

ル開口端部以外の部分 (通常隔壁部) よりも高強度で、かつ単位体積当りの気孔率のバラツキが $\pm 2\%$ 以内である強化隔壁部を構成してなることを特徴とし、強化隔壁部全体について均一かつ優れた耐エロージョン性を有するものである。

明 細 書

セラミックスハニカム構造体及びその製造方法

技術分野

本発明は、セラミックスハニカム構造体、及びその製造方法に関し、浄化性能と、端面の耐久性及びキャニング性とのバランスのとれた、自動車排ガス浄化用担体等として好適なセラミックスハニカム構造体、及びその製造方法に関する。

背景技術

排ガス浄化用の触媒担体等に広く用いられているセラミックスハニカム構造体にあつては、年々強化される排ガス規制に対応すべく、より高い浄化性能が求められており、その一方で、低燃費化、高出力化等の要請から、圧力損失の低減も求められている。

このような状況下、ハニカム構造体の隔壁の厚さをいっそう薄くすることで、ハニカム構造体のセル開口端面における開口率を高めて圧力損失を低減し、かつ隔壁の熱容量を低減してエンジン始動後に早期に触媒を活性化させ、浄化性能を向上させる動きが強まっている。

他方、このようなハニカム構造体の薄壁化の進展にともない、排ガス中に混入する種々の異物が、ハニカム構造体のセル開口端部に存在する隔壁に衝突して隔壁が破損するエロージョン現象が、新たな問題となっている。

もっとも、この問題に対しても、既にセル開口端部に存在する隔壁に、他の隔壁部よりも強度を向上させた隔壁強化部（強化隔壁部）を設けたハニカム構造体が提案されており（例えば、特許文献1参照）、隔壁強化部を設ける方法についても種々検討されている。

従来、隔壁強化部を設ける方法としては、コーディエライト化原料を主成分とするハニカム構造の基材を焼成した後、当該基材のセル開口端部に存在する隔壁に、コーディエライト化原料を分散媒に分散させたスラリーを付着させ、その後、乾燥、焼成する方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。

しかし、この方法は、長時間を要する焼成工程が、基材の焼成と、隔壁強化部

を設けるための焼成という2段階で必要となり、生産効率、製品コスト等の点で大きな課題を残すものであった。

これに対し、ハニカム構造の基材を焼成する前の段階で、セル開口端部に存在する隔壁に、隔壁強化材料を分散媒に分散させたスラリーを付着させ、その後、乾燥、焼成することにより、1回の焼成で、基材の焼成と隔壁強化部の形成を行う方法が示唆されている（例えば、特許文献1参照）。

しかし、この方法については、現在のところ、焼成前の基材と焼成後の基材における材料組成の相違に関し、具体的な検討は何らなされていないのが現状である。特に、焼成前の基材では、通常、隔壁の強度を向上する等の目的で添加される有機バインダー等が存在しているが、この有機バインダーの多くが、メチルセルロース等の水溶性化合物である点については何ら考慮されていなかった。

このため、隔壁強化材料を水に分散したスラリーを用いて、従来の焼成後に行っていた隔壁強化部形成工程をそのまま焼成前に行ったのでは、有機バインダーがスラリー中に溶出して、得られるハニカム構造体の隔壁等に変形を生じ、アイソスタティック強度の低下等により実用に耐え得ないのが現状であった。

また、分散媒に隔壁強化材料を分散させたスラリーでは、その物理的性質上、隔壁強化材料が沈降又は凝集して隔壁強化材料の分散性が不充分となり易いため、形成される隔壁強化部に、強化度合いのばらつき又は不均一化を招き易かった。このため、この製造方法では、隔壁強化部全体について均一な耐エロージョン性を有するセラミックスハニカム構造体を安定して得られない、又は隔壁強化材料を均一に分散させるための管理負担が増大するといった問題があった。

これに対して、隔壁強化材料を非水溶性分散媒に分散させたスラリーを用いると、隔壁等の変形によるアイソスタティック強度の低下等についての問題は解決することができる。

しかし、この製造方法においても、隔壁強化部全体について均一な耐エロージョン性を有するセラミックスハニカム構造体を安定して得られない、又はスラリー中の隔壁強化材料を均一に分散させるための管理負担が増大するといった問題を何ら解決するものではない。

（特許文献1）

特開 2000-51710 号公報

本発明は、上述のような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、強化隔壁部全体について均一かつ優れた耐エロージョン性を有するセラミックスハニカム構造体、及び生産性の向上及び製品の低コスト化を大幅に改善しながら、隔壁に変形等がなく所望の性能を有するハニカム構造体を得られ、更には、緻密で均一な強化隔壁部を精度よく形成することができるセラミックスハニカム構造体の製造方法を提供することにある。

発明の開示

本発明者は、上述の問題点に鑑みて鋭意検討した結果、隔壁強化剤として、シリコンオイルの如く、Si、Ti、Mg、及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素を構造中に有する化合物を主成分とするものを用いることにより、上述の問題点を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によれば、多孔質構造を有する複数の隔壁によって仕切られた、流体の流路となる複数のセルからなるセル複合体と、前記セル複合体の最外周に位置する最外周セルを囲繞して保持する、多孔質構造を有する外壁とを備えたセラミックスハニカム構造体であって、前記隔壁のうち、前記セル複合体の少なくとも一方のセル開口端部に位置する部分が、前記少なくとも一方のセル開口端部以外の部分（通常隔壁部）よりも高強度で、かつ単位体積当りの気孔率のバラツキが±2%以内である強化隔壁部を構成してなることを特徴とするセラミックスハニカム構造体が提供される。

本発明においては、強化隔壁部の気孔率（%）の値が、通常隔壁部の気孔率（%）の値より3（%）以上小さいことが好ましい。本発明においては、強化隔壁部の気孔率が、30%以下であることが好ましい。

本発明においては、隔壁の最低隔壁厚さが、0.030～0.076mmであることが好ましく、強化隔壁部の、セル開口端部の端面からその先端までの長さが、強化隔壁部全体としては一様ではないことが好ましい。

本発明においては、強化隔壁部の隔壁厚さが、通常隔壁部の隔壁厚さよりも厚

いことが好ましい。

本発明においては、最外周セルを起点セル、起点セルより内方に位置する3～20番目の範囲内のいずれかのセルを終点セル、終点セルより内方に位置するセルを基本セルとした場合、起点セル及び終点セルの各々を構成する隔壁の厚さ(T_{r1} 、 $T_{r3\sim20}$)と、基本セルを構成する隔壁の厚さ(T_c)とが、 $1.10 \leq (T_{r1}、T_{r3\sim20}) / T_c \leq 3.00$ 、の関係を満足することが好ましい。

本発明においては、コーディエライト、アルミナ、ムライト、窒化珪素、アルミニウムチタネート、ジルコニア、及び炭化珪素からなる群より選択される少なくとも1種のセラミックスにより構成されることが好ましい。

本発明においては、流路に垂直な断面形状が、円、楕円、長円、台形、三角形、四角形、六角形、又は左右非対称な異形状であることが好ましく、セルの、流路に垂直な断面形状が、三角形、四角形、又は六角形であることが好ましい。

本発明のセラミックスハニカム構造体は、自動車排気ガス浄化触媒用担体に用いられることが好ましく、隔壁に触媒成分が担持され、外壁の外周面で把持されることにより、触媒コンバーターに組み込まれることが好ましい。

また、本発明によれば、セラミックス材料を主成分とした坯土を用いて、複数の隔壁を備えたハニカム構造を有する乾燥体である基材を得、前記隔壁のうち、前記基材の少なくとも一方のセル開口端部に位置する部分に隔壁強化剤を付着させた後、焼成するセラミックスハニカム構造体の製造方法であって、前記隔壁強化剤として、Si、Ti、Mg、及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素を構造中に有する化合物を主成分とするものを用いることを特徴とするセラミックスハニカム構造体の製造方法が提供される。

本発明においては、隔壁強化剤の主成分が、燃焼することにより無機酸化物を生成する化合物であることが好ましく、更に、シロキサン結合を有する化合物であることが好ましい。具体的には、シリコンオイル、シリコンワニス、アルコキシオリゴマー、又はそれらの混合物を主成分とする隔壁強化剤が好ましい。

また、隔壁強化剤は、絶対粘度が1～10000mPa・sであるものが好ましく、当該絶対粘度を有する化合物を主成分とすることが好ましい。

また、本発明においては、セラミックス材料として、各種の材料を用いること

ができるが、その原料の種類に応じて、隔壁強化剤の種類を選択することが好ましく、例えば、コーディエライト化原料を用いる場合には、シリコンオイル等の構造中にSiを有する化合物が好ましい。

また、本発明においては、坯土に、主成分であるセラミックス材料に加え、水溶性有機バインダーを含有させる場合に、特にその効果が大きく、具体的な水溶性有機バインダーとしては、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、及びポリビニルアセタールからなる群より選択される少なくとも1種の水溶性化合物からなるものを挙げることができる。

図面の簡単な説明

図1は、各実施例及び各比較例のセラミックスハニカム構造体について、気孔率1（製品間較差）を求める際に採取した試料の部位を示す模式図である。

図2は、各実施例及び各比較例のセラミックスハニカム構造体について、気孔率2（強化隔壁部の均一性）を求める際に採取した試料の部位を示す模式図である。

図3は、実施例1の製造方法で得られたセラミックスハニカム構造体における隔壁の一部の状態を示す拡大図である。

図4は、比較例2の製造方法で得られたセラミックスハニカム構造体における隔壁の一部の状態を示す拡大図である。

図5は、本発明のセラミックスハニカム構造体の一実施形態を模式的に示す説明図であり、図5（a）は斜視図、図5（b）は平面図、図5（c）は側面図を各々示す。

図6は、本発明のセラミックスハニカム構造体の他の実施形態を模式的に示す部分拡大図である。

図7は、本発明のセラミックスハニカム構造体をコンバーター容器に組み込んだ例を模式的に示す説明図である。

図8は、エロージョン試験におけるエンジン回転数の条件を示す図である。

図9は、エロージョン量の測定方法を模式的に示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施形態を具体的に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。本発明のセラミックスハニカム構造体は、多孔質構造を有する複数の隔壁によって仕切られた、流体の流路となる複数のセルからなるセル複合体と、セル複合体の最外周に位置する最外周セルを囲繞して保持する、多孔質構造を有する外壁とを備えたセラミックスハニカム構造体であり、隔壁のうち、セル複合体の少なくとも一方のセル開口端部に位置する部分が、少なくとも一方のセル開口端部以外の部分（以下、「通常隔壁部」と記す）よりも高強度で、かつ単位体積当りの気孔率のバラツキ（以下、「気孔率最大較差」と記す）が $\pm 2\%$ 以内である強化隔壁部を構成してなることを特徴とするものである。以下、その詳細について説明する。

図5は、本発明のセラミックスハニカム構造体の一実施形態を模式的に示す説明図であり、図5（a）は斜視図、図5（b）は平面図、図5（c）は側面図を各々示す。また、図6は、本発明のセラミックスハニカム構造体の他の実施形態を模式的に示す部分拡大図である。セラミックスハニカム構造体1は、多孔質構造を有する複数の隔壁（セル隔壁2）によって仕切られた、流体の流路となる複数のセル3からなるセル複合体と、セル複合体の最外周に位置する最外周セル8を囲繞して保持する、多孔質構造を有する外壁4とを備えている。なお、図6中、符号2aは外周セル隔壁、符号2bは基本セル隔壁、符号9は最外周から2番目のセルを示す。

図5に示す実施形態のセラミックスハニカム構造体1は、その隔壁（セル隔壁2）のうち、セル複合体の少なくとも一方のセル開口端部5に位置する部分が、通常隔壁部よりも高強度である強化隔壁部を構成している。従って、本実施形態のセラミックスハニカム構造体1は、優れた耐エロージョン性を有するものである。

また、この強化隔壁部の気孔率最大較差は $\pm 2\%$ 以内、即ち均質性が極めて高い。従って、本実施形態のセラミックスハニカム構造体1は、その強化隔壁部の各部位におけるエロージョンの起こり易さのバラツキが極めて少なく、局所的な

エロージョン現象を回避でき、強化隔壁部の全体について優れた耐エロージョン性が付与されている。

また、本実施形態のセラミックスハニカム構造体においては、より優れた耐エロージョン性を付与するという観点からは、強化隔壁部の5部位間における気孔率最大較差が $\pm 1.5\%$ 以内であることが好ましく、 $\pm 1\%$ 以内であることが更に好ましい。なお、本発明にいう「強化隔壁部の気孔率最大較差」とは、具体的には強化隔壁部内の任意の5部位間における単位体積当りの気孔率のバラツキをいう。

本実施形態においては、強化隔壁部の気孔率(%)の値が、通常隔壁部の気孔率(%)の値より3(%)以上小さいことが好ましく、5(%)以上小さいことが更に好ましく、8(%)以上小さいことが特に好ましい。強化隔壁部の気孔率(%)の値が、通常隔壁部の気孔率(%)の値より3(%)未満小さいものである場合には、十分な耐エロージョン性が発揮され難いために好ましくない。なお、強化隔壁部の気孔率(%)の値の、通常隔壁部の気孔率(%)の値からみた小ささの上限值については特に限定されないが、概ね12(%)以下であればよい。

また、本実施形態においては、耐熱衝撃性と耐エロージョン性の両特性を具備させることを考慮して、強化隔壁部の気孔率が30%以下であることが好ましく、13~25%であることが更に好ましく、15~23%であることが特に好ましく、18~21%であることが最も好ましい。

本実施形態においては、隔壁の最低隔壁厚さが、0.030~0.076mmであることが好ましく、0.030~0.065mmであることが更に好ましい。最低隔壁厚さをこのような数値範囲内に規定することにより、圧力損失を低減しながら、軽量化及び熱容量の低減化により暖機時の浄化性能を向上させることができる。

なお、強化隔壁部は、耐エロージョン性と低熱容量との両立を図る点において、セル開口端部の少なくとも一の端面から軸方向に30mm以内の範囲の一部又は全部で設けられていることが好ましく、10mm以内の範囲の一部又は全部で設けられていることが更に好ましい。また、本実施形態のセラミックスハニカム

構造体において、強化隔壁部は、セル開口端部の端面から軸方向に一様の長さで設けられていてもよいが、強化隔壁部の、セル開口端部の端面からその先端までの長さが、強化隔壁部全体としては一様ではないことが、耐エロージョン性と低熱容量との両立を図る点、及び気孔率が変化する境界部分の応力集中の緩和を図る点において好ましい。

本実施形態においては、強化隔壁部の隔壁厚さが、通常隔壁部の隔壁厚さよりも厚いことが好ましい。具体的には、強化隔壁部の隔壁厚さは、通常隔壁部の隔壁厚さの1.20～4.00倍の厚さであることが好ましい。また、強化隔壁部の隔壁厚さが、セル開口端部の少なくとも一方の端面から軸方向に連続的又は段階的に薄くなって通常隔壁部の隔壁厚さに移行していることが応力集中を回避する上で好ましい。なお、このような各種強化隔壁部を、1種単独で又は2種以上組み合わせて構成することができる。

本発明においては、図6に示す実施形態のように外周部側のセル隔壁2aを厚くすることも耐エロージョン性を向上させる点で好ましい。また、外周部側のセル隔壁2aを厚くすることによりアイソスタティック強度の向上が図られ、キャニング時の把持力を強くすることもできるため、キャニング性も向上する。ここでアイソスタティック強度とは自動車規格JASO規格M505-87に準拠した試験により破壊時の加圧圧力値で示される強度である。図6において、外壁4に最も近接して最外周セル8があり、最外周セル8から内方に2番目のセル9が連続している。最外周セルの隔壁厚さを Tr_1 で、また、この2番目のセル9の隔壁厚さを Tr_2 で示す。図示はしないが、同様に5～15番目の範囲内のいずれかのセルの隔壁の厚さを $Tr_{5\sim15}$ で表す。なお、セル隔壁2は、外周セル隔壁2aと、基本セル隔壁2bとに大別される。

本実施形態においては、最外周セルを起点セル、起点セルより内方に位置する3～20番目の範囲内のいずれかのセルを終点セル、終点セルより内方に位置するセルを基本セルとした場合、起点セル及び終点セルの各々を構成する隔壁の厚さ(Tr_1 、 $Tr_{3\sim20}$)と、基本セルを構成する隔壁の厚さ(Tc)とが、 $1.10 \leq (Tr_1, Tr_{3\sim20}) / Tc \leq 3.00$ 、の関係を満足することが好ましい。この値 $[(Tr_1, Tr_{3\sim20}) / Tc]$ が、1.10未満であると、耐エロージョ

ン性の向上に寄与せず、アイソスタティック強度の改善にも寄与しないためキャッシング性の向上に寄与しない。また、3.00を超えると、熱容量及び圧力損失が増大する。また、1及び2番目のセルの隔壁厚さ(T_{r1} 、 T_{r2})を特定の割合で厚くしても、耐エロージョン性やアイソスタティック強度の向上に寄与せず、21番目以降特に31番目以降のセルの隔壁厚さまでを特定の割合で厚くすると、圧力損失が増大するとともに、セラミックスハニカム構造体の質量が所定以上に増大することより、熱容量も増大し好ましくない。

また、本実施形態においては、セル隔壁厚さ(T_{r1} 、 $T_{r3\sim20}$)のそれぞれを、基本セル隔壁厚さ(T_c)との間に、 $1.10 \leq (T_{r1}, T_{r3\sim20}) / T_c \leq 2.50$ 、更には $1.20 \leq (T_{r1}, T_{r3\sim20}) / T_c \leq 1.60$ の関係を有するように更に限定した条件とすることが、熱容量や圧力損失を考慮したときに実用上好ましい。

本実施形態のセラミックスハニカム構造体は、例えばコーディエライト、アルミナ、ムライト、窒化珪素、アルミニウムチタネート、ジルコニア、及び炭化珪素からなる群より選択される少なくとも1種のセラミックスにより構成される。

また、本実施形態のセラミックスハニカム構造体の流路に垂直な断面形状としては、例えば円、楕円、長円、台形、三角形、四角形、六角形、又は左右非対称な異形形状を挙げることができる。中でも円、楕円、又は長円のうちのいずれかであることが好ましい。

本実施形態のセラミックスハニカム構造体のセルの、流路に垂直な断面形状としては、三角形以上の多角形状、例えば正方形、長方形、又は六角形等を挙げることができる。中でも三角形、四角形、又は六角形のうちのいずれかであることが好ましい。

本実施形態のセラミックスハニカム構造体の用途には特に限定はなく、各種フィルターや触媒担体などの各種用途に用いることができるが、自動車排気ガス浄化触媒用担体に用いることが特に好ましい。また、本実施形態のセラミックスハニカム構造体は、図7に示すように触媒コンバーター容器11に組み込んで使用されることが好ましい。ここで、セラミックスハニカム構造体13は、触媒コンバーター容器11内において、その外周面でリング12により把持されて組み込

まれている。リング12を構成する材質等には特に制限はないが、通常、金属メッシュ製のものが使用される。なお、触媒コンバーター容器11とセラミックスハニカム構造体13の外周面との間には、マット、クロス等の把持材14を介在させることが好ましい。

次に、本発明のセラミックスハニカム構造体の製造方法の一実施形態について説明する。本発明のセラミックスハニカム構造体の製造方法は、セラミックス材料を主成分とした坯土を用いて複数の隔壁を備えたハニカム構造を有する未焼成の乾燥体である基材を得、隔壁のうち、基材の少なくとも一方のセル開口端部に位置する部分に隔壁強化剤を付着させた後、焼成するセラミックスハニカム構造体の製造方法であって、隔壁強化剤として、Si、Ti、Mg、及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素を構造中に有する化合物を主成分とするものを用いることを特徴とする。

本実施形態では、1回の焼成により、基材（通常隔壁部）の焼成と、強化隔壁部の形成を同時に行うことができるため、生産性の向上及び製品の低コスト化を大幅に改善することができる。加えて、隔壁強化剤として疎水性化合物を用いるため、隔壁に付着した際に、水溶性有機バインダーが溶解及び膨潤することがなく、セルよれ等の隔壁変形のない所望の性能を有するセラミックスハニカム構造体を得られる。

更に本実施形態においては、隔壁強化剤として、隔壁強化に寄与する元素を構造中に有する化合物を用いるため、隔壁強化に寄与する元素が、その物理化学的性状において、常に均一に配置されることとなる。このため、特に分散等の措置を講ずることなく、均一な強化隔壁部を形成することができ、局所的なエロージョンの発生をほぼ回避することができる。従って、強化隔壁部全体の平均気孔率を同一とした場合でも、従来のセラミックスハニカム構造体よりも、耐エロージョン性のより優れた強化隔壁部を形成することができる。また、上記隔壁強化剤を用いることにより、製品間で耐エロージョン性のばらつきがなくなり、耐エロージョン性に優れるセラミックスハニカム構造体を簡潔な工程により安定して得ることができる。以下、各工程毎に具体的に説明する。

本実施形態においては、まず、セラミックス材料を主成分とする坯土を用いて

、複数の隔壁を備えるハニカム構造の成形体を作製する。

本実施形態においては、セラミックス材料について特に制限はなく、例えば、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、アルミナ、ジルコニア、ムライト、コーディエライト化原料、チタン酸アルミニウム、及びサイアロンからなる群より選択される少なくとも1種を用いることができる。なお、隔壁強化剤の種類との関係については後述する。

本実施形態においては、必要に応じて他の添加物を坯土に含有させてもよく、例えば、水溶性有機バインダー、結晶成長助剤、分散剤、又は造孔剤等を含有させてもよい。また、水溶性有機バインダーとしては、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、ポリビニルアルコール、又はポリビニルアセタール等を挙げることができる。また、結晶成長助剤としては、例えば、マグネシア、シリカ、イットリア、又は酸化鉄等を挙げることができ、分散剤としては、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹸、又はポリアルコール等を挙げることができる。また、造孔剤としては、例えば、グラファイト、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、又はポリエチレンテレフタレート等を挙げることができる。なお、これら添加剤は、目的に応じて1種又は2種以上混合させて含有させることができる。

また、本実施形態では、既に述べたように隔壁強化剤として疎水性化合物を用いるため、隔壁に付着した際に、水溶性有機バインダーが溶解及び膨潤することがなく、セルよれ等の隔壁変形を生じることはない。従って、上記水溶性有機バインダーを坯土に含有させる製造方法に特に好ましく適用することができる。

また、坯土は、通常の方法で作製すればよく、例えば、セラミックス材料に水溶性有機バインダー等の添加物を添加した原料に、水等を所定量混合し、必要に応じて他の添加物を加えた後、ニーダー、加圧ニーダー、真空土練機等で混練、土練して得ることができる。

本実施形態においては、ハニカム構造の成形体を得る方法（成形方法）についても特に制限はないが、量産性に優れる点で、押出成形が好ましく、例えば、ラ

ム式押出成形装置、又は2軸スクリー式連続押出成形装置等の押出成形装置を用いて、押出成形することが好ましい。

また、本実施形態においては、基材の隔壁厚さ（通常隔壁部の隔壁厚さ）についても特に制限はなく、例えば、隔壁厚さ0.05mm以下の基材としても、隔壁に変形を生じさせることなく、所望のハニカム構造を有する成形体を得ることができる。次いで、得られた成形体を乾燥して、ハニカム構造を有する乾燥体である基材を得る。成形体の乾燥には適当な乾燥方法を採用し、実質的に焼成しない温度で乾燥すればよい。乾燥方法としては、例えば送風乾燥、熱風乾燥、又はマイクロ波乾燥等を挙げることができる。なお、本発明において「乾燥体」というときは、実質的な焼成のなされていない、未焼成の乾燥体を意味する。

本実施形態では、次に、焼成前の段階で、得られた基材（乾燥体）のセル開口端部に存在する複数の隔壁に、隔壁強化剤を付着する。

この際、本実施形態では、隔壁強化剤として、基材に付着した際に、基材構成材料の融点を低下させる、又は隔壁の細孔内に侵入して細孔の容積を低下させる等により、端部に存在する隔壁を緻密化する元素、より具体的には、Si、Ti、Mg、及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素を構造中に有する化合物が主成分のものをを用いる。

本実施形態において、このような隔壁強化剤の主成分となる化合物としては、燃焼することにより無機酸化物を生成する化合物が好ましい。

また、Ti又はAlを構造中に有する化合物としては、例えば、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等のアルミネートアルコキシオリゴマー、又はカップリング剤として用いられるチタネートアルコキシオリゴマー等が好ましい。

また、Siを構造中に有する化合物としては、シロキサン結合を有する化合物等が好ましく、例えば、シリコーンオイル、シリコーンワニス、シリケートアルコキシオリゴマー、又はこれらの混合物等が好ましい。

また、シリコーンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、メチルヒドロジェンシリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、カルボキシル変性シリ

コーンオイル、カルピノール変性シリコーンオイル、メタクリル変性シリコーンオイル、メルカプト変性シリコーンオイル、フェノール変性シリコーンオイル、片末端反応性シリコーンオイル、異種官能基変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、メチルスチリル変性シリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、又は高級脂肪酸エステル変性シリコーンオイル等を挙げることができる。

本実施形態においては、上記した各種化合物を、1種単独で又は2種以上混合して隔壁強化剤を調製すればよいが、特に、2種以上混合して隔壁強化剤を調製することが好ましい。上記化合物を2種以上混合して隔壁強化剤を調製すると、種々の粘性を有する上記化合物を選択、混合することができるため、隔壁強化剤の粘度を任意に調整することができ、隔壁強化剤の均一な付着が容易となる。また、任意に上記化合物を選択、混合することにより、所望の耐熱衝撃性を確保しながら、隔壁の強化度合いを任意にコントロールすることができ、隔壁厚さ等に応じて、所望の耐エロージョン性を付与することができる。

具体的には、例えば、ジメチルシリコーンオイルに、シリケートアルコキシオリゴマー、又はメチルハイドロジェンシリコーンオイルを混合した隔壁強化剤を用いることが好ましい。

また、このような隔壁強化剤では、シリケートアルコキシオリゴマー（SAO）、又はメチルハイドロジェンシリコーンオイル（MHSEO）と、ジメチルシリコーンオイル（DMSO）との混合比率（SAO又はMHSEO/DMSO）が、10/90～75/25（質量比）であることが好ましく、15/85～50/50（質量比）であることがより好ましく、20/80～50/50（質量比）であることが更に好ましく、25/75～50/50（質量比）であることが特に好ましい。混合比率がこの範囲であれば、所望の耐熱衝撃性を確保しながら、耐エロージョン性に優れるセラミックスハニカム構造体を得ることができる。

また、本実施形態における隔壁強化剤は、前述したシリコーンオイル等の化合物を、トルエン若しくはキシレン等の芳香族炭化水素、石油エーテル若しくはケロシン等の脂肪族炭化水素、灯油若しくは軽油等の石油系炭化水素、イソプロピルアルコール、ラウリルアルコール、若しくはブタノール等のアルコール類、又

は揮発性シリコンオイル等の1種又は2種以上を含む希釈剤により希釈したものであってもよい。このような希釈剤の添加は、隔壁の強化度合いを任意にコントロールすることができ、しかも、隔壁強化剤の粘度を任意に調整することができるため、隔壁強化剤の均一な付着が容易となる。

本実施形態における隔壁強化剤は、絶対粘度が $1 \sim 10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ のものが好ましく、 $10 \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ のものがより好ましい。

一般的に、低粘度の化合物は重合度が小さく、揮発し易い傾向があり、粘度が $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満であると、隔壁に付着して焼成した際に、 CO_2 及び H_2O と同時に、隔壁強化剤の中に存在するSi等の有効成分が揮発してしまい、強固な強化隔壁部を形成することが困難になる。一方、粘度が $10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を超えると、隔壁強化剤を隔壁に均一の厚さで付着し難くなる。

また、本実施形態における隔壁強化剤は、セラミックス原料の種類毎に、好ましいものを選択することが好ましく、例えば、コーディエライト化原料を主成分とする坯土では、シリコンオイル等のSiを構造中に有する化合物を選択することが好ましい。

本実施形態において隔壁強化剤を隔壁へ付着する際には、隔壁強化剤中に、基材を、セル開口端部の端面から所望の高さまで浸漬して行うことが、簡単に総ての隔壁に均一に隔壁強化剤を付着することができ、しかも強化隔壁部を設ける領域を任意にコントロールすることが容易な点で好ましい。但し、均一に隔壁強化剤を付着するためには、浸漬後、過剰に付着した隔壁強化剤を圧縮空気等により、除去することが好ましい。なお、スプレー塗布でも隔壁強化剤の均質塗布は可能であるが、強化隔壁部を設ける領域を任意にコントロールすることが難しい。

次に、本実施形態においては、隔壁強化剤を付着したハニカム構造の基材について、少なくとも1回の焼成を行うことにより、通常隔壁部の焼成（形成）と、強化隔壁部の焼成（形成）とを同時に行う。

本実施形態においては、基材の焼成に際して、基材及び隔壁強化剤を予め乾燥しておくことが好ましく、乾燥方法としては、送風乾燥、熱風乾燥、又はマイクロ波乾燥等を挙げることができる。

また、焼成する際の条件については、基材及び隔壁強化剤の種類により適宜所

望の条件を選択することが好ましく、例えば、基材がコーディエライト化材料を主成分とし、隔壁強化剤が、シリコンオイル等のSiを構造中に有する化合物を主成分とする場合は、1300～1500℃で焼成すればよい。

以上、本実施形態の製造方法について各工程毎に説明したが、本実施形態の製造方法は、耐エロージョン性に優れるセラミックスハニカム構造体を、隔壁に変形等を生じさせることなく、1回の焼成工程により安定して製造することができ、高生産性及び製品の大幅な低コスト化を達成できるものである。

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

(実施例1)

コーディエライト化原料からなるセラミックス原料100質量部に対して、メチルセルロース8質量部、ラウリン酸カリ石鹸0.5質量部、ポリエーテル2質量部、水28質量部を混合したものを、連続押出し成形機に投入してハニカム構造を有する成形体を得、これを乾燥することにより、ハニカム構造を有する基材(未焼成の乾燥体)を作製した。

次に、得られた基材を、ジメチルシリコンオイル(信越化学工業株式会社製、商品名:KF96-100CS、絶対粘度:約100mPa・s)からなる隔壁強化剤に、セル開口端面から軸方向に5mmの深さで浸漬して、基材のセル開口端部に存在する隔壁に隔壁強化剤を付着させた。また、その直後、室温の圧縮空気を送風して、過剰に付着した隔壁強化剤を排除した。

次に、セル開口端部に存在する隔壁に隔壁強化剤を付着させたハニカム構造の基材を、1400℃で4時間焼成して、隔壁厚さ0.064mm、直径100mm、高さ100mmで、四角セルを140セル/cm²の密度で有する、開口率85.5%の円柱状のセラミックスハニカム構造体(触媒未担持)を製造した。なお、製造したセラミックスハニカム構造体の通常隔壁部の気孔率は27～28%であった。

(実施例2～4)

隔壁強化剤として、メチルヒドロジェンシリコンオイル(信越化学工業株式会社製、商品名:KF99、絶対粘度:20mPa・s)と、ジメチルシリコ

ーンオイル（信越化学工業株式会社製、商品名：KF96L-0.65CS、絶対粘度：0.65mPa・s）とを、それぞれ10/90、25/75、50/50の比率（質量比）で混合したものを用いたこと以外は実施例1と同様にして、セラミックスハニカム構造体を製造した。

（実施例5～7）

隔壁強化剤として、シリケートアルコキシオリゴマー（信越化学工業株式会社製、商品名：KR-500、絶対粘度：20mPa・s）と、ジメチルシリコーンオイル（信越化学工業株式会社製、商品名：KF96L-0.65CS、絶対粘度：0.65mPa・s）とを、それぞれ10/90、25/75、50/50の比率（質量比）で混合したものを用いたこと以外は実施例1と同様にして、セラミックスハニカム構造体を製造した。

（実施例8～10）

隔壁強化剤として、メチルハイドロジェンシリコーンオイル（信越化学工業株式会社製、商品名：KF99、絶対粘度：20mPa・s）と、ジメチルシリコーンオイル（信越化学工業株式会社製、商品名：KF96L-1000CS、絶対粘度：1000mPa・s）とを、それぞれ10/90、25/75、50/50の比率（質量比）で混合したものを用いたこと以外は実施例1と同様にして、セラミックスハニカム構造体を製造した。

（実施例11）

隔壁強化剤として、メチルハイドロジェンシリコーンオイル（信越化学工業株式会社製、商品名：KF99、絶対粘度：20mPa・s）と、灯油（日石三菱株式会社製）とを、25/75の比率（質量比）で混合したものを用いたこと以外は実施例1と同様にして、セラミックスハニカム構造体を製造した。

（比較例1）

ハニカム構造の基材に隔壁強化剤を付着させないこと以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体を製造した。

（比較例2）

分散媒として水を用い、シリカ（SiO₂）粉末を5質量%分散させた分散液100質量部に、分散剤（アルキルアセタール化ポリビニルアルコール/積水化

学工業株式会社製、商品名：エスレックKW-3）を0.5質量部添加した隔壁強化剤を用いたこと以外は実施例1と同様にしてセラミックスハニカム構造体を製造した。

（比較例3）

分散媒として石油系炭化水素（日石三菱株式会社製、商品名：灯油／クリセフオイルF8混合油、主成分：灯油）を用い、シリカ（ SiO_2 ）粉末を5質量％分散させた分散液100質量部に、分散剤（ポリオキシアルキレン基高分子／日本油脂株式会社製、商品名：マリアリムAKM-0531）を0.5質量部添加した隔壁強化剤を用いたこと以外は実施例1と同様にしてセラミックスハニカム構造体を製造した。

各実施例及び比較例で得られたセラミックスハニカム構造体について、気孔率、耐エロージョン性、アイソスタティック強度、及び耐熱衝撃性を、以下のようにして評価した。

1. 気孔率1（製品間較差）

各実施例及び各比較例により得られたセラミックスハニカム構造体5個について、図1に示すように、その強化隔壁部について、その端面のほぼ全面である70cm²の範囲で測定用試料6を切出し、以下に示す方法により各測定試料の気孔率を測定し、その最大較差を求めた。

2. 気孔率2（強化隔壁部の均一性）

強化隔壁部全体について均一な耐エロージョン性を有するか否かの評価として、図2に示すように各実施例及び各比較例により得られた一つのセラミックスハニカム構造体の強化隔壁部について、その端面の中央部1ヵ所とその外周部4ヵ所の計5ヵ所で、各々9cm²の範囲で測定用試料7を切出し、以下に示す方法により各測定試料の気孔率を測定し、その最大較差を求めた。

3. 気孔率の測定

（1）測定試料を150℃で2時間乾燥後、容器に入れ装置にセットした。

（2）容器内に水銀を注入し規定の細孔径に相当する圧力を加え、測定試料に吸収された水銀容積を求めた。

（3）細孔分布は圧力と吸収された水銀容積から計算し求めた。

(4) 細孔容積は68.6 MPa (700 kgf/cm^2) の圧力を加え吸収された水銀容積から計算し求めた。

(5) 気孔率は、総細孔容積より、以下の式で求めた。

$$\text{気孔率 (\%)} = \frac{\text{総細孔容積 (1 g 当り)} \times 100}{(\text{総細孔容積 (1 g 当り)} + 1 / 2.52)}$$

4. 耐エロージョン性

セラミックスハニカム構造体を直列4気筒、排気量1.8リットルのガソリンエンジンの排気ポートに、セラミックスハニカム構造体が把持、収容された金属キャンを接続した。即ち、サンプルをエンジンの直近に配置した。次に図8に示される条件でエンジンを運転し、回転数が6000 rpmとなったところで砥粒(炭化珪素、GC320、平均粒径50 μm)を0.1 g投入した。更に図8に示される条件でエンジンの運転を続け130秒を1サイクルとして、2サイクルに1回砥粒を投入しこれを連続的に繰り返した。合計の砥粒投入量を約2 g ~ 16 g 程度まで変えて数回の試験を行い、その結果から砥粒投入量が10 gのときのセラミックスハニカム構造体のエロージョン量(風蝕体積)を算出した。

エロージョン量は、図9に示すように、セラミックスハニカム構造体1のエロージョン量を測定する側の加工端面にゴムシートを巻きつけ、その中に直径1.5 mmのセラミックス製ビーズ20を約3 mmの高さで敷き詰めた後回収してビーズ体積を測定して、エロージョン試験後のビーズ体積と試験前のビーズ体積との差を求め、これを3回行った平均値をエロージョン量とした。また、評価は、各実施例及び各比較例で得られたセラミックスハニカム構造体3個について行い、エロージョン発生量が総て3 ccを超えた場合を実用に耐え得ないものとして×、エロージョン発生量が2 cc以下のものと3 ccを超えるものが混在した場合を△、エロージョン発生量が総て2 ~ 3 ccの場合を○、エロージョン発生量が総て2 cc未満の場合を◎と評価した。

5. アイソスタティック強度

自動車規格JASO規格M505-87に準拠した試験を実施することにより破壊時の加圧圧力値を測定し、この値をアイソスタティック強度(kg/cm^2)とした。

6. 耐熱衝撃性

電気炉により、セラミックスハニカム構造体を所定の温度まで加熱した後、20℃の室温雰囲気に取り出し、取り出し直後の高温の状態、及び冷風による冷却後（20℃の状態）の状態、熱衝撃によるクラック等の欠陥が発生しているかを目視観察した。観察により欠陥発生が認められない場合は、加熱温度を更に上昇させて、欠陥が発生する温度まで試験を繰り返し、欠陥発生が認められた限界温度を見極め、耐熱衝撃性を評価した。

（評価）

隔壁強化剤を用いない比較例1の製造方法では、得られたセラミックスハニカム構造体5個の隔壁端部の気孔率が何れも27～28%と大きく、耐エロージオン性も実用に耐え得ないものであることが確認された。

また、シリカ（ SiO_2 ）粉末を水に分散させた隔壁強化剤を用いる比較例2の製造方法では、図4に示すように、得られたセラミックスハニカム構造体の隔壁に、肉眼でははっきり確認できる程度の著しい変形が認められ、得られたセラミックスハニカム構造体5個のアイソスタティック強度も、3～5 kg/cm²と何れも極めて小さく、実用に耐え得るものでなかった。また、5個のセラミックスハニカム構造体間で、強化隔壁部における平均気孔率の最大較差が5%となり、耐エロージオン性も1.2～3.2 ccと製品間でばらつきが大きかった。また、一つのセラミックスハニカム構造体内でも、気孔率の最大較差が5%と大きく、後述する実施例で得られるセラミックスハニカム構造体に比べ、局所的なエロージオン現象が起き易いため、強化隔壁部全体の平均気孔率が同じ場合には、耐エロージオン性がより低いことが示唆された。

同様に、シリカ（ SiO_2 ）粉末を石油系炭化水素に分散させた隔壁強化剤を用いる比較例3の製造方法では、得られた5個のセラミックスハニカム構造体間で、強化隔壁部全体の平均気孔率の最大較差が8%となり、耐エロージオン性も、1.1～3.5 ccと製品間でばらつきがより大きかった。また、一つのセラミックスハニカム構造体内でも、気孔率の最大較差が7%とより大きく、強化隔壁部に局所的なエロージオン現象がより起き易いことが示唆された。

これに対して、Siを構造中に有する化合物からなる隔壁強化剤を隔壁に付着

する各実施例の製造方法では、図3に示すように（図3は実施例1で得られたセラミックスハニカム構造体を示す。）、隔壁の変形がなく、アイソスタティック強度も 21 kg/cm^2 以上と実用上全く問題はなかった。更に、強化隔壁部全体の平均気孔率は $14\sim 24\%$ で、未強化部に対して $3\sim 13\%$ 低く、耐エロージョン性が大きいことが示唆された。また、5個のセラミックスハニカム構造体間で、強化隔壁部全体の平均気孔率の最大較差が 1% であり、ばらつきが極めて小さく、耐エロージョン性も総て 3 cc 以下であることが確認された。また、一つのセラミックスハニカム構造体内でも、気孔率の最大較差が 1% 以下と均一な強化隔壁部が形成されており、強化隔壁部に局所的なエロージョン現象が起き難く、強化隔壁部全体として、耐エロージョン性が向上していることが示唆された。

また、メチルヒドロジェンシリコンオイルとジメチルシリコンオイルとを混合した隔壁強化剤を隔壁に付着する実施例2～4、8～10の製造方法、シリケートアルコキシオリゴマーとジメチルシリコンオイルとを混合した隔壁強化剤を隔壁に付着する実施例5～7の製造方法、及びメチルヒドロジェンシリコンオイルと灯油とを混合した隔壁強化剤を隔壁に付着する実施例11の製造方法では、メチルヒドロジェンシリコンオイル、又はシリケートアルコキシオリゴマーの含有率を大きくすることにより、強化隔壁部全体の平均気孔率も低下する傾向が認められた。

具体的には、メチルヒドロジェンシリコンオイル、又はシリケートアルコキシオリゴマーを 25% 以上とした実施例3、4、6、7、9～11で得られたセラミックスハニカム構造体では、平均気孔率が 21% 以下の強化隔壁部が得られ、均一な気孔率を有する効果も加わって、耐エロージョン性が極めて大きかった。更に、メチルヒドロジェンシリコンオイル、又はシリケートアルコキシオリゴマーを 50% とした実施例4、7、10で得られたセラミックスハニカム構造体では、平均気孔率がそれぞれ $14\sim 15\%$ 、 $16\sim 17\%$ 、 $14\sim 15\%$ の強化隔壁部が得られ、耐エロージョン性が更に大きかった。なお、何れの実施例及び比較例でも、得られたセラミックスハニカム構造体は、耐熱衝撃温度 700°C 以上と実用上十分な耐熱衝撃性が認められた。用いた隔壁強化剤及び評価結

果を表 1 にまとめて示す。

(表 1)

	隔壁強化剤	混合比率 (質量比)	7/15スライディング強度 (kg/cm ²) (n5)	耐エロージオン性 (n3)	強化隔壁部の気孔率 (%)		耐熱衝撃性 (限界温度(℃))
					製品間 (n5) の較差 (強化隔壁部の平均気孔率)	強化隔壁部の均一性 (n1) (中心部と周辺部)	
実施例1	DMSO ^{*1}	100	23~25	○(2.4~2.7cc)	1% (23~24)	1% (23~24)	800
実施例2	MHSO ^{*2} /DMSO	10/90	21~24	○(2.1~2.5cc)	1% (22~23)	1% (22~23)	800
実施例3	MHSO/DMSO	25/75	22~25	◎(1.0~1.3cc)	1% (18~19)	0% (19~19)	750
実施例4	MHSO/DMSO	50/50	24~27	◎(0.4~0.6cc)	1% (14~15)	1% (14~15)	700
実施例5	SAO ^{*3} /DMSO	10/90	25~26	○(2.4~2.8cc)	1% (23~24)	0% (23~23)	800
実施例6	SAO/DMSO	25/75	22~26	◎(1.5~1.9cc)	1% (20~21)	0% (20~20)	750
実施例7	SAO/DMSO	50/50	21~25	◎(0.5~0.9cc)	1% (16~17)	1% (16~17)	750
実施例8	MHSO/DMSO	10/90	23~25	○(2.1~2.3cc)	1% (21~22)	0% (21~21)	800
実施例9	MHSO/DMSO	25/75	23~25	◎(1.0~1.5cc)	1% (18~19)	0% (19~19)	800
実施例10	MHSO/DMSO	50/50	21~26	◎(0.6~0.9cc)	1% (14~15)	0% (15~15)	750
実施例11	MHSO/灯油	25/75	21~22	◎(1.2~1.9cc)	1% (19~20)	1% (19~20)	750
比較例1	なし	—	21~25	×(4.0~4.7cc)	1% (27~28)	0% (27~27)	800
比較例2	SiO ₂ 粉末/H ₂ O	5/95	3~5	△(1.2~3.2cc)	5% (20~25)	5% (21~26)	750
比較例3	SiO ₂ 粉末/HC	5/95	21~25	△(1.1~3.5cc)	8% (18~26)	7% (17~24)	750

* 1 DMSO : ジメチルシリコーンオイル

* 2 MHSO : メチルハイドロジェンシリコーンオイル

* 3 SAO : シリケートアルコキシオリゴマー

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、生産性の向上及び製品の低コスト化を大幅に改善しながら、隔壁に変形等がなく所望の性能を有するハニカム構造体を得られる。加えて、緻密で均一な強化隔壁部を精度よく形成することができ、耐エロージョン性に優れるセラミックスハニカム構造体を安定して得ることができる。勿論、得られたセラミックスハニカム構造体は、強化隔壁部全体について極めて均一な気孔率を有し、局所的なエロージョン現象をほぼ完全に回避できることから、より優れた耐エロージョン性を有する。

請 求 の 範 囲

1. 多孔質構造を有する複数の隔壁によって仕切られた、流体の流路となる複数のセルからなるセル複合体と、前記セル複合体の最外周に位置する最外周セルを囲繞して保持する、多孔質構造を有する外壁とを備えたセラミックスハニカム構造体であって、

前記隔壁のうち、前記セル複合体の少なくとも一方のセル開口端部に位置する部分が、前記少なくとも一方のセル開口端部以外の部分（通常隔壁部）よりも高強度で、かつ単位体積当りの気孔率のバラツキが±2%以内である強化隔壁部を構成してなることを特徴とするセラミックスハニカム構造体。

2. 前記強化隔壁部の気孔率(%)の値が、前記通常隔壁部の気孔率(%)の値より3(%)以上小さい請求項1に記載のセラミックスハニカム構造体。

3. 前記強化隔壁部の気孔率が、30%以下である請求項1又は2に記載のセラミックスハニカム構造体。

4. 前記隔壁の最低隔壁厚さが、0.030～0.076mmである請求項1～3のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体。

5. 前記強化隔壁部の、前記セル開口端部の端面からその先端までの長さが、前記強化隔壁部全体としては一様ではない請求項1～4のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体。

6. 前記強化隔壁部の隔壁厚さが、前記通常隔壁部の隔壁厚さよりも厚い請求項1～5のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体。

7. 前記最外周セルを起点セル、前記起点セルより内方に位置する3～20番目の範囲内のいずれかのセルを終点セル、前記終点セルより内方に位置するセルを基本セルとした場合、

前記起点セル及び前記終点セルの各々を構成する隔壁の厚さ(T_{r1} 、 $T_{r3\sim20}$)と、前記基本セルを構成する隔壁の厚さ(T_c)とが、 $1.10 \leq (T_{r1}, T_{r3\sim20}) / T_c \leq 3.00$ 、の関係を満足する請求項1～6のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体。

8. コーディエライト、アルミナ、ムライト、窒化珪素、アルミニウムチタネート、ジルコニア、及び炭化珪素からなる群より選択される少なくとも1種のセ

ラミックスにより構成される請求項 1～7 のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体。

9. 前記流路に垂直な断面形状が、円、楕円、長円、台形、三角形、四角形、六角形、又は左右非対称な異形形状である請求項 1～8 のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体。

10. 前記セルの、前記流路に垂直な断面形状が、三角形、四角形、又は六角形である請求項 1～9 のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体。

11. 自動車排気ガス浄化触媒用担体に用いられる請求項 1～10 のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体。

12. 前記隔壁に触媒成分が担持され、前記外壁の外周面で把持されることにより、触媒コンバーターに組み込まれる請求項 1～11 のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体。

13. セラミックス材料を主成分とした坯土を用いて、複数の隔壁を備えたハニカム構造を有する乾燥体である基材を得、前記隔壁のうち、前記基材の少なくとも一方のセル開口端部に位置する部分に隔壁強化剤を付着させた後、焼成するセラミックスハニカム構造体の製造方法であって、

前記隔壁強化剤として、Si、Ti、Mg、及びAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素を構造中に有する化合物を主成分とするものを用いることを特徴とするセラミックスハニカム構造体の製造方法。

14. 前記隔壁強化剤の主成分が、燃焼することにより無機酸化物を生成する化合物である請求項 13 に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

15. 前記隔壁強化剤の主成分が、シロキサン結合を有する化合物である請求項 13 又は 14 に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

16. 前記隔壁強化剤の主成分が、シリコーンオイル、シリコーンワニス、アルコキシオリゴマー、又はこれらの混合物である請求項 13～15 のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

17. 前記隔壁強化剤の絶対粘度が、1～10000 mPa・s である請求項 13～16 のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

18. 前記セラミックス材料が、コーディエライト化原料である請求項 13～

17のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

19. 前記坯土が、水溶性有機バインダーを含有する請求項13～18のいずれか一項に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

20. 前記水溶性有機バインダーが、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、及びポリビニルアセタールからなる群より選択される少なくとも1種の水溶性化合物からなる請求項19に記載のセラミックスハニカム構造体の製造方法。

1/6

図1

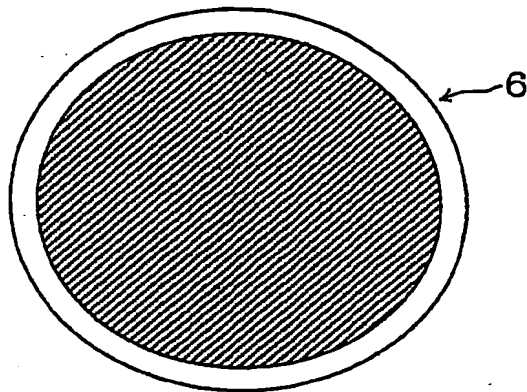
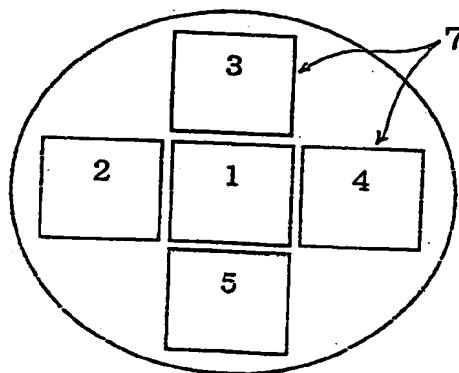


図2



2/6

図3

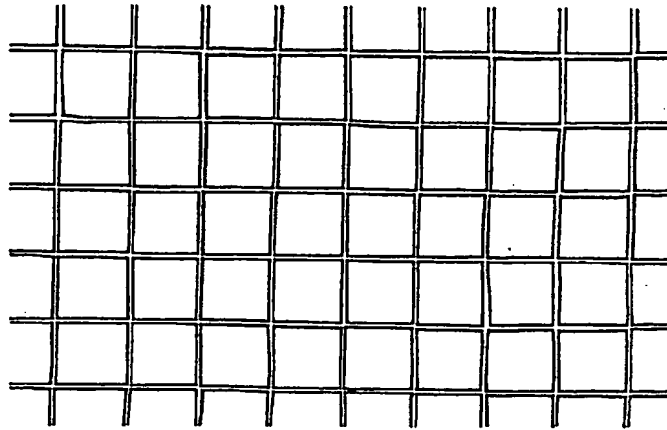


図4

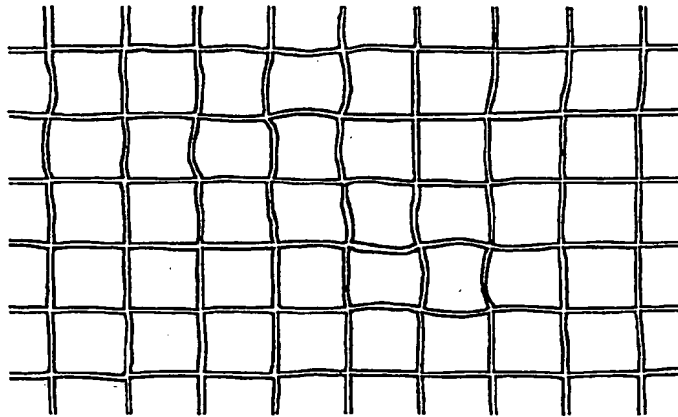


図5(a)

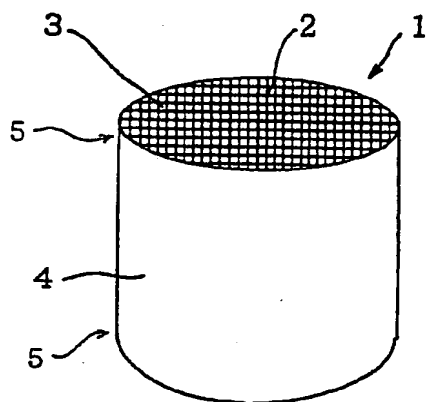


図5(b)

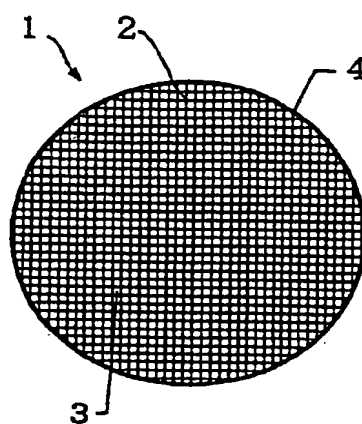
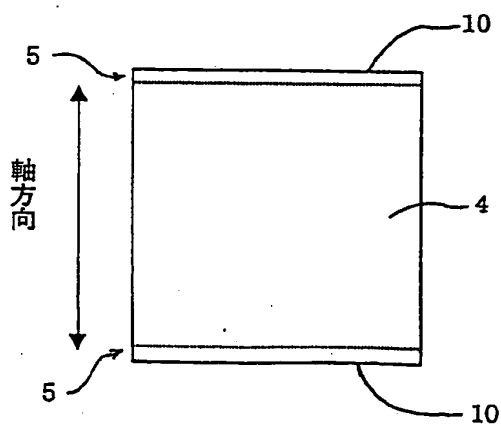


図5(c)



4/6

図6

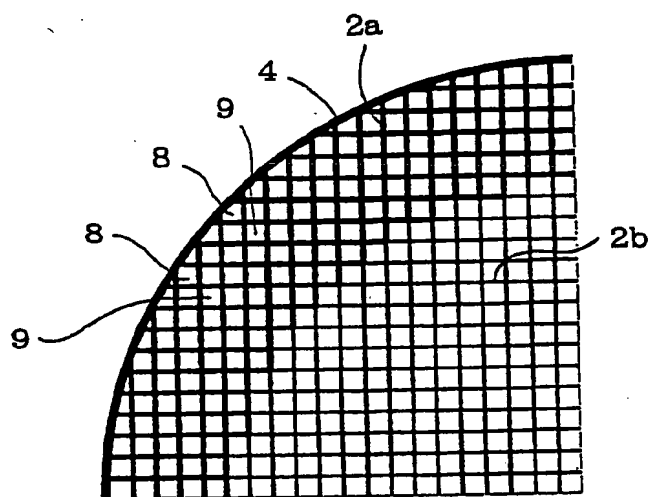
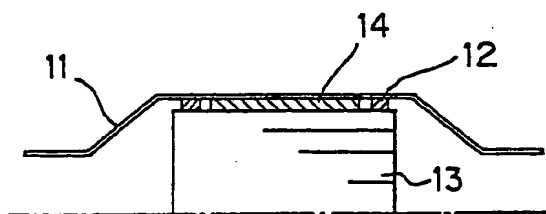


図7



5/6

図8

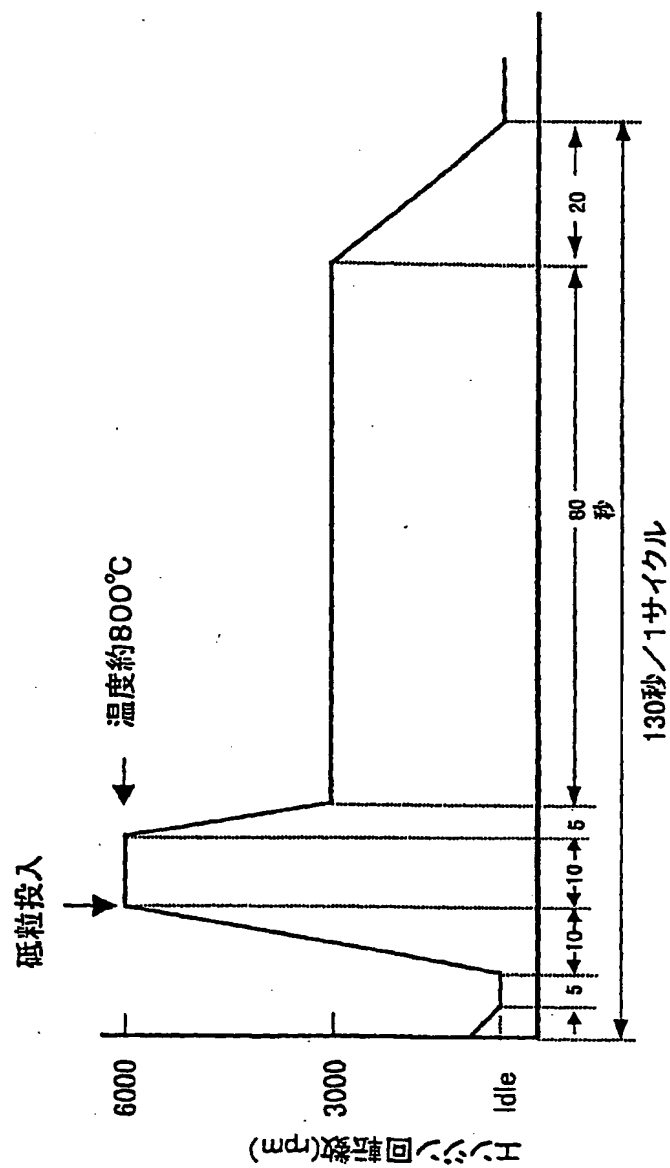
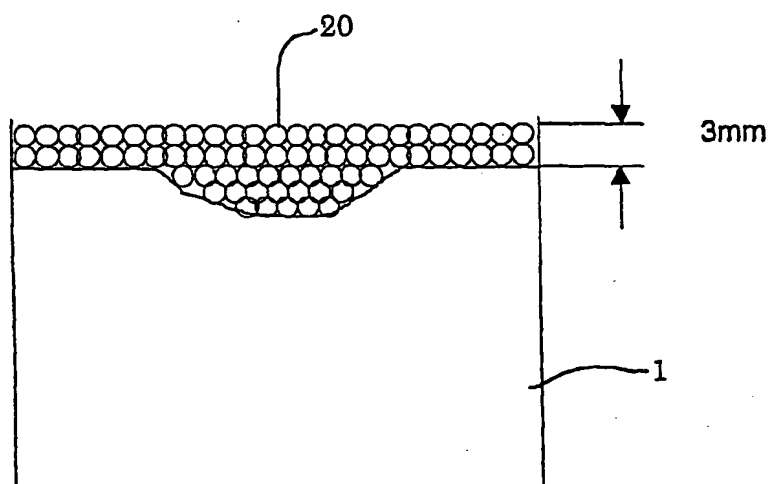


図 9

6/6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02055

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ B28B11/04, B01J35/04, B01D53/86, F01N3/28		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ B28B11/04, B01J35/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6242072 B1 (DENSO CORP.),	13, 18
Y	05 June, 2001 (05.06.01),	19-20
A	Claims; column 4, lines 17 to 19; drawings & JP 2000-051710 A Claims; Par. No. [0027]; drawings	1-12, 14-17
Y	JP 2001-220245 A (Yugen Kaisha Kosha), 14 August, 2001 (14.08.01), Claims (Family: none)	19-20
Y	JP 2002-070545 A (Ibiden Co., Ltd.), 08 March, 2002 (08.03.02), Par. No. [0036] (Family: none)	19-20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 24 March, 2003 (24.03.03)		Date of mailing of the international search report 08 April, 2003 (08.04.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02055

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-224720 A (Nippon Soken, Inc.), 03 September, 1996 (03.09.96), Par. No. [0008] (Family: none)	19-20
A	US 2002/0022109 A1 (NGK INSULATORS, LTD.), 21 February, 2002 (21.02.02), Claims; drawings & JP 2000-000809 A	1-20
A	JP 2000-237600 A (Hitachi Zosen Corp.), 05 September, 2000 (05.09.00), Claims (Family: none)	1-20
A	JP 4-293550 A (NGK Insulators, Ltd.), 19 October, 1992 (19.10.92), Claims (Family: none)	1-20
A	JP 55-099344 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 29 July, 1980 (29.07.80), Claims (Family: none)	1-20

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/02055

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ B28B11/04, B01J35/04, B01D53/86, F01N3/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ B28B11/04, B01J35/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 6 242 072 B1 (DENSO CORPORATION) 2001. 0	13, 18
Y	6. 05, 特許請求の範囲、第4欄17~19行及び図面& JP	19-20
A	2000-051710 A 特許請求の範囲、【0027】及び 図面	1-12, 14-17
Y	JP 2001-220245 A (有限会社コウシャ) 200	19-20
	1. 08. 14 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	
Y	JP 2002-070545 A (イビデン株式会社) 200	19-20
	2. 03. 08 【0036】 (ファミリーなし)	
Y	JP 8-224720 A (株式会社日本自動車部品総合研究所)	19-20
	1996. 09. 03 【0008】 (ファミリーなし)	

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 03. 03

国際調査報告の発送日

08.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近野 光知



4T

9260

電話番号 03-3581-1101 内線 3463

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 2002/0022109 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 2 002. 02. 21, 特許請求の範囲及び図面& JP 2000 -000809 A	1-20
A	JP 2000-237600 A (日立造船株式会社) 200 0. 09. 05 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 4-293550 A (日本碍子株式会社) 1992. 1 0. 19 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 55-099344 A (三菱油化株式会社) 1980. 0 7. 29 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20